

## 明 細 書

### ラジカル重合体の製造方法及び微細化学反応装置

#### 技術分野

本発明は、ラジカル重合体の製造方法及び微細化学反応装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、内径が2 mm以下の微細反応管を用い、ラジカル重合性単量体の重合を流通形式により行い、かつ重合温度を所定の温度に精密に制御することにより、分子量の分布状態が制御された、あるいは分子量分布の狭いラジカル重合体を短時間で効率よく製造する方法、及び容易に入手可能な部材を用いて、高度な加工技術を必要とせずに製作可能な微細化学反応装置に関するものである。

#### 背景技術

最近、マイクロリアクターに対する関心が非常に高まってきている。このマイクロリアクターは、一般に内部構造が1  $\mu$ m～1 mm程度の微細なマイクロチャンネルの中で反応を行う装置を指し、化学産業に大きな変革をもたらす可能性を有することが期待されている。

上記マイクロリアクターは、有機合成面から、例えば、(1)微量での合成が可能である、(2)単位体積(流量)当たりの表面積が大きい、(3)温度制御が極めて容易である、(4)界面での反応が効率よく起る、(5)時間、コスト、環境負荷の低減が図れる、(6)密封系での反応が可能であるので、毒性、危険性のある化合物が安全に合成できる、(7)小スケール、閉鎖系によるコンタミネーションの防御が可能である、(8)マイクロチャンネルに特有の層流の活用により、効率的な混合、生成物の分離、精製に適用可能である、などの特徴を有している。

また、工業的応用面においては、潜在的に、(a)マイクロチャンネルの大きさを変えずに数を増やすことにより(ナンバーリングアップ)、生産量を増大させることが可能である(従来、実験室で得られた結果を工場に移管する場合に必要であった

中間試製のためのステップが省略される。) ため、(b) 低コストで生産を早期にスタートすることが可能となり、(c) 実験結果を、そのまま素早く生産に移すことが可能となる。また、(d) 工業生産のためのプラントが小さくてすむ、という利点も有している。

このようなマイクロリアクターを用いた化学反応の例としては、化学反応実施方法 (例えば、特表 2001-521816 号公報参照)、微細構造化反応システムを使用するアルドール類の製造 (例えば、特開 2002-155007 号公報参照)、静止型マイクロミキサー内でのニトロ化 (例えば、特表 2003-506340 号公報参照)、マイクロリアクターでのアリールホウ素及びアルキルホウ素化合物の製造法 (例えば、特開 2003-128677 号公報参照) などが開示されている。

また、重合反応については、例えば直径 1.27 mm の流路内にて、層流条件下で、メタロセン触媒を用いた加圧系におけるエチレンの重合反応が報告されている (例えば、「Anal. Chem.」、第 74 巻、第 3112 頁 (2002 年) 参照)。しかしながら、この反応はメタロセン触媒を用いる配位重合であり、本発明に係るラジカル重合とは根本的に異なる技術である。さらに、ラジカル重合性単量体と重合開始剤を、微細な流路を用いて混合するマイクロミキサーにより混合したのち、重合を行うことで、得られる重合体中の高分子量成分の生成が抑制され、管型重合反応器内の沈降物の形成が回避されるラジカル重合体の製造方法が開示されている (例えば、特表 2002-512272 号公報参照)。しかしながら、この技術は、単量体と重合開始剤の混合を微細な空間内で行うもので、重合反応を行う反応器には、直径が cm オーダーの管型反応器が用いられている。

ラジカル重合は、極めて多くの単量体の重合が可能であり、多様な重合体の生産手段として、産業上広く用いられている重要な技術である。しかしながら、このラジカル重合においては、重合時に大きな反応熱が発生するため、反応方式がバッチ式であっても、連続式であっても、反応熱の除去のために、温和な反応条件でゆっくりと時間をかけて行われるのが常であり、生産効率が悪いという問題があった。また、これまでの重合方法では、反応熱のために、反応場における重合温度が不均

一になりやすい上、連続式の場合には反応液は層流になりにくいため、部分的に滞留時間に差が生じ、その結果、得られる重合体は、種々の分子量をもつ重合体の混合物になりやすいという問題もあった。

ところで、微細化学反応装置（マイクロリアクター）の製作においては、一般に微細流路の作製にフォトリソグラフィ、エッチング、精密機械加工といった高度な加工技術が必要とされ、したがって、マイクロリアクターを用いた化学反応は、簡便に実施することが困難であった。

### 発明の開示

本発明は、このような状況下で、ラジカル重合性単量体のラジカル重合において、分子量の分布状態が制御された、あるいは分子量分布の狭いラジカル重合体を、短時間で効率よく製造する方法、及び容易に入手可能な部材を用いて、高度な加工技術を必要とせずに製作可能な微細化学反応装置を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、リアクターとして、径がある値以下の微細反応管を用いることにより、熱交換の効率が極めて高く、温度制御が容易であると共に、流れが層流支配となり、滞留時間を厳密に制御することができ、短時間で効率よく、所望の分子量の分布状態を有するラジカル重合体を得られること、及び温度制御流体を流通させることが可能なジャケット内に、複数の微細な円管を並列に配置してなる装置が、微細化学反応装置としてその目的に適合し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

- (1) ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体とを、内径が2 mm以下の反応管に導入し、該反応管内において均一液状状態で流通形式により重合反応を行うことを特徴とするラジカル重合体の製造方法、
- (2) ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体とを、反応管への導入前に混合し、該反応管に導入する上記(1)のラジカル重合体の製造方法。

(3) 反応管の内径が1 mm以下である上記(1)又は(2)のラジカル重合体の製造方法、

(4) 反応管に重合温度を制御し得る複数の反応帯域を設け、各反応帯域の温度を制御し、生成する重合体の分子量の分布を制御する上記(1)～(3)のいずれかのラジカル重合体の製造方法、

(5) 反応管に2つの反応帯域を設け、ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体とを導入する側の反応帯域の温度を、上記ラジカル重合開始剤が分解する温度に保持すると共に、重合液出口側の反応帯域の温度を、該反応帯域の通過時間内に上記ラジカル重合開始剤が実質的に分解しない温度に保持する上記(4)のラジカル重合体の製造方法、

(6) 温度制御流体を流通させることが可能なジャケットと、該ジャケット内に並列に配置された内径2 mm以下の複数の円管を有し、前記ジャケットに温度制御流体を流通させることにより、複数の円管内における反応の温度を制御し得る微細化学反応装置、

(7) ジャケットが、円管の長さ方向に沿って複数の分割され、かつ分割されたそれぞれのジャケットに温度制御流体を独立して流通させることが可能な構造を有する上記(6)の微細化学反応装置、及び

(8) ジャケット部本体と円管部分が着脱可能な構造を有する上記(6)又は(7)の微細化学反応装置、  
を提供するものである。

本発明によれば、内径が2 mm以下の微細反応管を用い、ラジカル重合性単量体の重合を流通形式により行い、かつ重合温度を所定の温度に精密に制御することにより、分子量の分布状態が制御された、あるいは分子量分布の狭いラジカル重合体を短時間で効率よく製造する方法を提供することができる。

また、本発明によれば、容易に入手可能な部材を用いて、高度な加工技術を必要とせずに製作可能な微細化学反応装置を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の方法を実施するための反応装置の一例の概略断面図であり、図2は、本発明の方法を実施するための反応装置の異なる例の概略断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明のラジカル重合体の製造方法においては、リアクターとして、内径が2 mm以下の微細反応管、好ましくは1 mm以下、より好ましくは10～500  $\mu$ mのマイクロリアクターが用いられる。このリアクターの長さについては特に制限はないが、通常0.01～100 m、好ましくは0.05～50 m、より好ましくは0.1～10 m、の範囲である。

本発明においては、前記微細反応管に、ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体とを導入し、該反応管内において均一液状状態で流通形式により重合反応を行う。

原料のラジカル重合性単量体としては、ラジカル重合可能な単量体であればよく、特に制限されず、様々な単量体を用いることができる。このラジカル重合可能な単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類；アクリル酸、メタクリ酸などの不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和ポリカルボン酸類及びその酸無水物類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリ酸メチル、メタクリ酸エチル、メタクリ酸ブチル、メタクリ酸2-エチルヘキシル、メタクリ酸ドデシル、メタクリ酸2-ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル類；アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリ酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩酸塩、メタクリ酸ジメチルアミノエチル塩酸塩、アクリル酸ジメチルアミノエチルp-トルエンスルホン酸塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルp-トルエンスルホン酸塩などの（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキル及びその付加塩；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロー

ルアクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸及びそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体；スチレン、 $\alpha$ －メチルスチレン、p－スチレンスルホン酸及びそのナトリウム塩、カリウム塩などのスチレン系単量体；その他アリルアミン及びその付加塩、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N－ビニルピロリドン、さらにはフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンなどの含フッ素単量体等の油性又は水溶性の単量体を挙げることができる。これらの単量体は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、微細反応管内において均一液状状態で重合反応を行うために、所望により重合溶媒を用いることができる。この重合溶媒は使用するラジカル重合性単量体の種類に応じて、水性溶媒や各種の有機溶媒の中から適宜選択して用いられる。水性溶媒としては、水、又は水及びそれと混和性のある有機溶剤（ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機酸類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなど）との混合物などを挙げることができる。

一方、有機溶媒としては、前記の水との混和性有機溶剤；その他のエステル類、ケトン類、アルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族・脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素類等を挙げることができる。これらの有機溶剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、従来ラジカル重合において使用されている公知のラジカル重合開始剤の中から、原料のラジカル重合性単量体や重合溶媒の種類などに応じて適宜選択して用いることができる。このようなラジカル重合開始剤としては、例えば有機過酸化物、アゾ化合物、ジスルフィド化合物、レ

ドックス系開始剤、過硫酸塩などが挙げられる。一般的には、重合溶媒が水性媒体である場合には、水溶性有機過酸化物、水溶性アゾ化合物、レドックス系開始剤、過硫酸塩などが好ましく用いられ、重合溶媒が有機溶媒である場合には、油溶性有機過酸化物及び油溶性アゾ化合物などが好ましく用いられる。

上記水溶性有機過酸化物の例としては、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサノール-2,5-ジヒドロペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルヒドロペルオキシドなどが挙げられる。また、水溶性アゾ化合物の例としては、2,2'-ジアミジニル-2,2'-アゾプロパン・一塩酸塩、2,2'-ジアミジニル-2,2'-アゾブタン・一塩酸塩、2,2'-ジアミジニル-2,2'-アゾペンタン・一塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチル-4-ジエチルアミノ)ブチロニトリル・塩酸塩などが挙げられる。

レドックス系開始剤としては、例えば過酸化水素と還元剤との組み合わせなどを挙げることができる。この場合、還元剤としては、二価の鉄イオンや銅イオン、亜鉛イオン、コバルトイオン、バナジウムイオンなどの金属イオン、アスコルビン酸、還元糖などが用いられる。過硫酸塩としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどが挙げられる。

これらの水溶性ラジカル重合開始剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、油溶性有機過酸化物の例としては、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートなどのペルオキシジカーボネート類；*t*-ブチルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエートなどのペルオキシエステル類；あるいはアセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド、ジサクシニックアシッドペルオキシドなどが挙げられる。また、油溶性アゾ化合物の例としては、2,2'-アゾビス

イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などが挙げられる。これらの油溶性ラジカル重合開始剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、前記ラジカル重合開始剤の使用量は、用いる原料のラジカル重合性単量体やラジカル重合開始剤の種類、得られる重合体の所望分子量などに応じて適宜選定されるが、通常ラジカル重合性単量体100質量部に対し、0.0001~0.5質量部、好ましくは0.001~0.1質量部の範囲で選定される。

本発明においては、必要に応じ連鎖移動剤を用いることができる。該連鎖移動剤としては、重合反応を阻害せず、生成する重合体の分子量を調節し得るものであればよく、特に制限はないが、メルカプタン類や $\alpha$ -メチルスチレン二量体などが好ましく用いられる。ここで、メルカプタン類としては、例えば、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、1-オクタンチオール、1-ドデカンチオール、2-メチル-2-ヘプタンチオール、2-メチル-2-ウンデカンチオール、2-メチル-2-プロパンチオール、メルカプト酢酸とそのエステル、3-メルカプトプロピオン酸とそのエステル、2-メルカプトエタノールとそのエステルなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、反応形式として、(1)微細反応管を温度が均一な一つの反応帯域とする反応形式、及び(2)該微細反応管に重合温度を制御し得る複数の反応帯域を設け、各反応帯域の温度を制御する反応形式を採用することができる。また、ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体の微細反応管への導入様式として、(a)予め調製されたラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体を含む原料液を微細反応管に導入する様式、及び(b)ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体とを、微細反応管への導入前に混合し、該微細反応管に導入する様式を採用することができる。

前記(1)の反応形式の場合、例えば図1に示す反応装置を用いることができる。



図1は、本発明の方法を実施するための反応装置の一例の概略断面図であり、反応装置10は、ジャケット1内に、内径2mm以下の微細反応管2が複数並列に設置された構造を有している。そして、原料液（ラジカル重合開始剤、ラジカル重合性単量体及び必要に応じて用いられる重合媒体や連鎖移動剤）は入口3から導入され、複数の微細反応管2内を通過して重合反応を行い、重合液が出口4から排出される。一方、温度制御流体（以下、熱媒体と称することがある。）がジャケット1の入口5から導入され、出口6から排出される。

このような反応装置においては、微細反応管を用いるため、単位体積当たりの表面積が大きいことから、熱交換の効率が極めて高く、反応帯域の温度制御が容易であり、また、重合時の発熱反応に伴うホットスポット（局所加熱）ができていく。したがって、全反応帯域の温度を均一に保持することができる。なお、上記熱媒体の温度は、使用する重合開始剤の分解温度以上に制御される。

また、このような反応装置を用いる場合、ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体の導入様式として、前記（a）の様式を採用してもよいし、（b）の様式を採用してもよい。（a）の様式の場合は、原料液として、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合性単量体及び必要に応じて用いられる重合媒体や連鎖移動剤を、予め均質に混合したものを、反応装置10の入口3に導入する。また、（b）の様式の場合は、ラジカル重合開始剤含有液とラジカル重合性単量体含有液を、前記入口3の直前で合流させて、入口3に導入する。

一方、前記（2）の反応形式においては、微細反応管に重合温度を制御し得る複数の反応帯域を設け、各反応帯域の温度を精密に制御することにより、生成する重合体が、所望の分子量の分布状態を有するように制御することができる。例えば、該微細反応管に2つの反応帯域を設け、前記（b）の様式を採用し、ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体とを導入する側の反応帯域の温度を、上記ラジカル重合開始剤が分解する温度に保持すると共に、重合液出口側の反応帯域の温度を、前記導入側の反応帯域の温度よりも低く保持し、ラジカル重合開始剤の分解率を導入側の反応帯域よりも低く抑えることにより、分子量分布において、2つのシャー

ブなピークをもつ重合体を得ることができる。また、該微細反応管に2つの反応帯域を設け、前記(b)の様式を採用し、ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体とを導入する側の反応帯域の温度を、上記ラジカル重合開始剤が分解する温度に保持すると共に、重合液出口側の反応帯域の温度を、該反応域の通過時間内に上記ラジカル重合開始剤が実質的に分解しない温度に保持することにより、実質的に1つのシャープなピークをもつ重合体を得ることができる。なお、ラジカル重合開始剤が分解しない温度とは、該ラジカル重合開始剤の分解率が1%程度以下となる温度を指す。

図2は、本発明の方法を実施するための反応装置の異なる例の概略断面図であり、反応装置20は、断熱部7を介して二つに分割されたジャケット1a及び1b内に、内径2mm以下の微細反応管2が複数並列に設置された構造を有している。原料液(ラジカル重合開始剤、ラジカル重合性単量体及び必要に応じて用いられる重合媒体や連鎖移動剤)は、(a)又は(b)の様式により入口3から導入され、複数の微細反応管2内を通して重合反応を行い、重合液が出口4から排出される。一方、ジャケット1aにおいては、熱媒体が入口5aから導入されると共に、出口6aから排出される。また、ジャケット1bにおいては、熱媒体が入口5bから導入されると共に、出口6bから排出される。ジャケット1a及び1bに導入される熱媒体は、たがいに異なる温度に制御される。例えばジャケット1aに導入される熱媒体の温度は、使用するラジカル重合開始剤が分解する温度に設定し、ジャケット1bに導入される熱媒体の温度は、該反応帯域が前段の反応帯域よりも低い所定の温度になるように設定する。

本発明はまた、温度制御流体を流通させることが可能なジャケットと、該ジャケット内に並列に配置された内径2mm以下の複数の円管を有し、前記ジャケットに温度制御流体を流通させることにより、複数の円管内における反応の温度を制御し得る微細化学反応装置を提供する。

このような微細化学反応装置としては、前記図1に示すような構造を有する反応装置を例示することができる。該微細化学反応装置は、フォトリソグラフィ、エ

ツチング、精密機械加工といった高度な加工技術を要することなく、市販品として入手可能な内径 2 mm 以下の円管を用いて容易に製作することができる。円管の材質としては、例えば各種の金属や合金、ガラス、プラスチックなどが用いられる。

また、本発明の微細化学反応装置は、ジャケットが、円管の長さ方向に沿って複数に分割され、かつ分割されたそれぞれのジャケットに温度制御流体を独立して流通させることが可能な構造を有していてもよい。このような構造の微細化学反応装置としては、前記図 2 に示すような構造を有する反応装置を例示することができる（この図 2 においては、ジャケットは二つに分割されている。）。

さらに、本発明の微細化学反応装置においては、ジャケット本体と円管部分が着脱可能な構造を有することが好ましい。これにより、円管内部で詰まりなどを生じた際や、円管の内径を変更する際に、円管の交換が可能となる。

なお、本発明の微細化学反応装置において、微細反応管の管形状、配置、本数等は、図 1、図 2 に例示したものに限らず、本発明の効果を奏することができるものであれば特に制限されない。ジャケットの形状等も同様である。

## 実施例

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

### 実施例 1

トルエン 100 ミリリットルに対して、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.55 g を溶解し、ラジカル重合開始剤溶液を調製した。トルエンは、脱水グレードをアルゴンで 30 分以上バブリングしたものを用いた。メタクリル酸メチルは、1 モル/リットル水酸化ナトリウム水溶液で 3 回、蒸留水で 3 回洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥、さらにアルゴンバブリングを 30 分以上行ったものを用いた。ラジカル重合開始剤溶液、メタクリル酸メチルをそれぞれ別々のシリンジポンプにアルゴン雰囲気下で充填し、それらを三方ジョイントを用いて合流させたのちに、ステンレス製で内径が 0.5 mm の反応管に導入するようにした。反応管は、長さ 10

mで、始めの9mを恒温槽に浸して恒温槽の温度を100℃とし、残りの1mを氷浴に浸し、管の出口では流れた流量が秤量できるようにメスシリンダーで重合溶液が回収できるようにした。

シリンジポンプによりラジカル重合開始剤溶液とメタクリル酸メチルそれぞれを等量になるように反応管内に導入し、3分間で10.8ミリリットルの重合溶液を回収した。回収溶液から溶媒を留去し、メタクリル酸メチル重合体を含む0.4062gの固形物を得た。得られた固形分の質量から、流通させたラジカル重合開始剤の質量を差し引き、流通させたメタクリル酸メチルの質量（比重0.945g／ミリリットルで計算）で割った数値を収率として算出したところ、6.8%であった。

数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定にて決定した。Shodex K-804LとShodex K-805Lの2本のカラムを直列に配置し、40℃、展開溶媒にクロロホルムを用いて、RI検出器にて市販のメタクリル酸メチル重合体を標準サンプルとしてキャリブレーションを行い、試料を測定、分析した。

反応時間、収率、数平均分子量（Mn）及び分子量分布（Mw／Mn）を第1表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例2

実施例1において、3分間で5.4ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例1と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む0.3577gの固形物を得た。結果を第1表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例3

実施例1において、6分間で5.3ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例1と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む0.6897gの固形物を得た。結果を第1表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例4

実施例1において、6分間で2.2ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、

実施例 1 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.5213 g の固形物を得た。結果を第 1 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 実施例 5

実施例 1 において、12 分間で 2.1 ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例 1 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.7699 g の固形物を得た。結果を第 1 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 実施例 6

実施例 1 において、17 分間で 2.6 ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例 13 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 1.0565 g の固形物を得た。結果を第 1 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 比較例 1

実施例 1 に記載の方法で前処理を行ったトルエンとメタクリル酸メチルを用いて、トルエン 30 ミリリットルに対して 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.463 g、メタクリル酸メチル 30 ミリリットルの比率で混合した反応溶液をアルゴン雰囲気下で調製した。アルゴン雰囲気下で、ステンレス製の密封可能な反応容器に反応溶液 15 ミリリットル採取し、100℃の恒温槽に 3 分間浸して重合反応を行った後、氷浴に浸して重合反応を停止させた。取り出した反応溶液から溶媒を留去し、メタクリル酸メチル重合体を含む 0.5818 g の固形物を得た。結果を第 1 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 比較例 2

比較例 1 において、100℃の恒温槽での重合反応時間を 5 分とした以外は、比較例 1 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 1.4615 g の固形物を得た。結果を第 1 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 比較例 3

比較例 1 において、100℃の恒温槽での重合反応時間を 7.5 分とした以外は、比較例 1 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 3.6198 g の固形物を得た。結果を第 1 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

## 比較例 4

比較例 1 において、100℃の恒温槽での重合反応時間を10分とした以外は、比較例 1 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む4.9344 g の固形物を得た。結果を第 1 表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

## 比較例 5

比較例 1 において、100℃の恒温槽での重合反応時間を15分とした以外は、比較例 1 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む5.5280 g の固形物を得た。結果を第 1 表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

第1表

	反応形式	反応時間 (分)	収率(%)	数平均分子 量(Mn)	分子量分 布 (Mw/Mn)
実施例1	内径0.5mm チューブ	0.49	6.8	$8.6 \times 10^3$	1.84
実施例2		0.98	12.4	$8.6 \times 10^3$	1.8
実施例3		2	25.9	$8.4 \times 10^3$	1.82
実施例4		4.8	48.5	$8.5 \times 10^3$	1.83
実施例5		10.1	76	$9.1 \times 10^3$	1.84
実施例6		11.5	84.8	$9.5 \times 10^3$	1.84
比較例1	バッチ式	3	6.6	$18 \times 10^3$	2.51
比較例2		5	20.6	$1.3 \times 10^4$	2.21
比較例3		7.5	49.7	$7.8 \times 10^3$	2.26
比較例4		10	68	$7.0 \times 10^3$	2.26
比較例5		15	76.7	$7.4 \times 10^3$	2.14

## 実施例 7

実施例 1 において、トルエン100ミリリットルに対して、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3264 gを溶解したラジカル重合開始剤溶液と、メタクリル酸メチル21.2ミリリットルをトルエン78.8ミリリットルで希釈した単量体溶液を用い、15分間で26.5ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例 1 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む0.1666 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

## 実施例 8

実施例 7 において、29 分間で 10.0 ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例 7 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.2355 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 実施例 9

実施例 7 において、43 分間で 9.8 ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例 7 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.2970 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 実施例 10

実施例 7 において、29 分間で 5.0 ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例 7 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.1754 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 実施例 11

実施例 7 において、48 分間で 7.1 ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例 7 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.2763 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 実施例 12

実施例 7 において、51 分間で 6.0 ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例 7 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.2632 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 比較例 6

比較例 1 において、トルエン 53.6 ミリリットルに対して 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.0985 g、メタクリル酸メチル 6.4 ミリリットルの比率で混合した反応溶液を用い、100℃の恒温槽での重合反応時間を 5 分とした以外は、比較例 1 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.1082 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 比較例 7

比較例 6 において、100℃の恒温槽での重合反応時間を 7.5 分とした以外は、

比較例 6 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.2418 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 比較例 8

比較例 6 において、100℃の恒温槽での重合反応時間を 10 分とした以外は、比較例 6 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.3287 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。

#### 比較例 9

比較例 6 において、100℃の恒温槽での重合反応時間を 15 分とした以外は、比較例 6 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.5018 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

#### 比較例 10

比較例 6 において、100℃の恒温槽での重合反応時間を 20 分とした以外は、比較例 6 と同様に実施した。メタクリル酸メチル重合体を含む 0.6307 g の固形物を得た。結果を第 2 表に示す。なお、重合体のピークは 1 つであった。

第 2 表

	反応形式	反応時間 (分)	収率(%)	数平均分子 量(Mn)	分子量分 布 (Mw/Mn)
実施例 7	内径 0.5mm チューブ	1	4.6	$4.0 \times 10^3$	1.54
実施例 8		5.1	21.9	$4.1 \times 10^3$	1.57
実施例 9		7.8	28.6	$4.5 \times 10^3$	1.56
実施例 10		10.2	33.4	$4.5 \times 10^3$	1.51
実施例 11		11.9	37.2	$4.8 \times 10^3$	1.6
実施例 12		15	42.2	$5.2 \times 10^3$	1.6
比較例 6	バッチ式	5	5.6	$6.8 \times 10^3$	2.01
比較例 7		7.5	14.5	$5.6 \times 10^3$	1.81
比較例 8		10	21.9	$5.9 \times 10^3$	1.85
比較例 9		15	31.8	$4.9 \times 10^3$	1.83
比較例 10		20	42	$4.8 \times 10^3$	1.82

#### 実施例 13

実施例 1 において、トルエン 100 ミリリットルに対して、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.1461 g を溶解したラジカル重合開始剤溶液と、メタク



リル酸メチルに代えてn-ブチルアクリレートを用い、2分間で2.4ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例1と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.7724 gの固形物を得た。n-ブチルアクリレートの比重は、0.894として、収率の算出を行った。結果を第3表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例14

実施例13において、6分間で5.2ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例13と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む2.0794 gの固形物を得た。結果を第3表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例15

実施例13において、3分間で1.8ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例13と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.6909 gの固形物を得た。結果を第3表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例16

実施例13において、4分間で1.8ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例13と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.7176 gの固形物を得た。結果を第3表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例17

実施例13において、5分間で1.8ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例13と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.7162 gの固形物を得た。結果を第3表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 比較例11

比較例1において、トルエン30ミリリットルに対して2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3438 g、n-ブチルアクリレート30ミリリットルの比率で混合した反応溶液を用いた以外は、比較例1と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む5.5781 gの固形物を得た。結果を第3表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

## 比較例 1 2

比較例 1 1 において、100℃の恒温槽での重合反応時間を3.5分とした以外は、比較例 1 1 と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む5.8455 g の固形物を得た。結果を第3表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

## 比較例 1 3

比較例 1 1 において、100℃の恒温槽での重合反応時間を4分とした以外は、比較例 1 1 と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む5.9772 g の固形物を得た。結果を第3表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

第3表

	反応形式	反応時間 (分)	収率(%)	数平均分子 量(Mn)	分子量分 布 (Mw/Mn)
実施例13	内径0.5mm チューブ	1.5	70.7	$3.3 \times 10^4$	3.63
実施例14		2	88.1	$2.6 \times 10^4$	3.59
実施例15		2.9	84.5	$2.3 \times 10^4$	3.14
実施例16		3.9	87.8	$2.1 \times 10^4$	3.16
実施例17		4.9	87.7	$1.9 \times 10^4$	3.35
比較例11	バッチ式	3	81.9	$1.0 \times 10^4$	9.61
比較例12		3.5	85.8	$9.3 \times 10^3$	10
比較例13		4	87.8	$9.3 \times 10^3$	10.3

## 実施例 1 8

実施例 1 3 において、トルエン100ミリリットルに対して、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3264 g を溶解したラジカル重合開始剤溶液と、n-ブチルアクリレート26.1ミリリットルをトルエン73.9ミリリットルで希釈した単量体溶液を用い、13分間で15.2ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例 1 3 と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.4686 g の固形物を得た。結果を第4表に示す。

## 実施例 1 9

実施例 1 8 において、23分間で19.8ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例 1 8 と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.8

418 gの固形物を得た。結果を第4表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例20

実施例18において、15分間で8.8ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例18と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.4067 gの固形物を得た。結果を第4表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例21

実施例18において、15分間で5.3ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例18と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.3704 gの固形物を得た。結果を第4表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例22

実施例18において、23分間で4.9ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例18と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.3761 gの固形物を得た。結果を第4表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 実施例23

実施例18において、29分間で5.0ミリリットルの重合溶液を回収した以外は、実施例18と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.4396 gの固形物を得た。結果を第4表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 比較例14

比較例1において、トルエン51.4ミリリットルに対して2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.0985 g、n-ブチルアクリレート8.6ミリリットルの比率で混合した反応溶液を用い、100℃の恒温槽での重合反応時間を5分とした以外は、比較例1と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.

6825 gの固形物を得た。結果を第4表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 比較例 15

比較例14において、100℃の恒温槽での重合反応時間を7分とした以外は、比較例14と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.8720 gの固形物を得た。結果を第4表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 比較例 16

比較例14において、100℃の恒温槽での重合反応時間を8分とした以外は、比較例14と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む0.9894 gの固形物を得た。結果を第4表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 比較例 17

比較例14において、100℃の恒温槽での重合反応時間を10分とした以外は、比較例14と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む1.2662 gの固形物を得た。結果を第4表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

#### 比較例 18

比較例14において、100℃の恒温槽での重合反応時間を12分とした以外は、比較例14と同様に実施した。n-ブチルアクリレート重合体を含む1.2070 gの固形物を得た。結果を第4表に示す。なお、重合体のピークは1つであった。

第4表

	反応形式	反応時間 (分)	収率(%)	数平均分 子量(Mn)	分子量分 布 (Mw/Mn)
実施例18	内径0.5mm チューブ	1.5	22.6	$7.0 \times 10^3$	1.91
実施例19		2.1	31.9	$6.6 \times 10^3$	1.9
実施例20		3	34.8	$6.3 \times 10^3$	1.94
実施例21		5	53.2	$5.8 \times 10^3$	1.95
実施例22		8.3	58.6	$5.7 \times 10^3$	2.02
実施例23		10.2	67.3	$5.2 \times 10^3$	2.08
比較例14	パッチ式	5	34.2	$1.3 \times 10^4$	6.53
比較例15		7	44.1	$1.0 \times 10^4$	3.33
比較例16		8	50.2	$8.9 \times 10^3$	3.06
比較例17		10	64.6	$7.9 \times 10^3$	3.06
比較例18		12	61.5	$7.3 \times 10^3$	2.93

第1表～第4表から明らかなように、重合開始剤とモノマーを、該微細反応管に導入し、重合反応を行うことにより、生成した重合体は、分子量分布において1つのピークを有し、かつ対応する比較例のものに比べて、該ピークがシャープであることが分かる。

#### 実施例24

円管状のジャケット内に、内径0.51mm、長さ60cmのチューブが94本並列に配置され、ジャケットは50cmと10cmに二分割されていて、異なる熱媒を流通させることができる反応装置（図2参照）を用いてメタクリル酸メチルの重合を行った。

実施例1と同様に準備した2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルのトルエン溶液とメタクリル酸メチルをそれぞれ別々のシリンジポンプにアルゴン雰囲気下で充填し、それらを三方ジョイントを用いて合流させたのちに、上記の反応装置に導入するようにした。50cm側のジャケットには100℃の熱媒を循環させ、10cm側のジャケットには0℃の冷媒を循環させて、反応溶液が100℃のジャケットを経て、0℃に冷却されたのちに取り出されるようにした。

シリンジポンプによりラジカル重合開始剤とメタクリル酸メチルをそれぞれ等量になるように反応装置に導入し、1分間で8.4ミリリットルの重合溶液を回収し

た。回収溶液から溶媒を留去し、メタクリル酸メチル重合体を含む0.5746 gの固形物を得た。実施例1に記載したのと同じ計算で収率を算出したところ、12.8%であった。

数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 装置を用いて実施例1と同じ条件で測定した。数平均分子量 ( $M_n$ ) は  $9.3 \times 10^3$  及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は1.84であった。なお、重合体のピークは1つであった。

実施例24で実施した反応条件は、1本の流路で実施した実施例1～5と同じであり、反応部の体積は、実施例1～5が1.8ミリリットルで、実施例24で用いた反応装置の反応部の体積が、9.6ミリリットルと計算される。実施例24と反応時間がほぼ等しい実施例2を比較すると、収率はほぼ等しく、ポリマーの分子量及び分子量分布にもほとんど差異は認められないことがわかる。したがって、実施例24で用いた反応装置を用いることにより、実施例1～5での流路が1本の反応器より、生産性をその体積分 (約5倍) 向上させることができることが示される。

#### 産業上の利用可能性

本発明のラジカル重合体の製造方法によれば、内径が2 mm以下の微細反応管を用い、ラジカル重合性単量体の重合を流通形式により行い、かつ重合温度を所定の温度に精密に制御することにより、分子量の分布状態が制御された、あるいは分子量分布の狭いラジカル重合体を短時間で効率よく製造することができる。

また、本発明によれば、容易に入手可能な部材を用いて、高度な加工技術を必要とせずに製作可能な微細化学反応装置を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体とを、内径が2 mm以下の反応管に導入し、該反応管において均一液状状態で流通形式により重合反応を行うことを特徴とするラジカル重合体の製造方法。
2. ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体とを、反応管への導入前に混合し、該反応管に導入する請求項1記載のラジカル重合体の製造方法。
3. 反応管の内径が1 mm以下である請求項1又は2記載のラジカル重合体の製造方法。
4. 反応管に重合温度を制御し得る複数の反応帯域を設け、各反応帯域の温度を制御し、生成する重合体の分子量の分布を制御する請求項1～3のいずれかに記載のラジカル重合体の製造方法。
5. 反応管に2つの反応帯域を設け、ラジカル重合開始剤とラジカル重合性単量体とを導入する側の反応帯域の温度を、上記ラジカル重合開始剤が分解する温度に保持すると共に、重合液出口側の反応帯域の温度を、該反応帯域の通過時間内に上記ラジカル重合開始剤が実質的に分解しない温度に保持する請求項4記載のラジカル重合体の製造方法。
6. 温度制御流体を流通させることが可能なジャケットと、該ジャケット内に並列に配置された内径2 mm以下の複数の円管を有し、前記ジャケットに温度制御流体を流通させることにより、複数の円管内における反応の温度を制御し得る微細化学反応装置。
7. ジャケットが、円管の長さ方向に沿って複数の分割され、かつ分割されたそれぞれのジャケットに温度制御流体を独立して流通させることが可能な構造を有する請求項6記載の微細化学反応装置。
8. ジャケット部本体と円管部分が着脱可能な構造を有する請求項6又は7記載の微細化学反応装置。

図 1

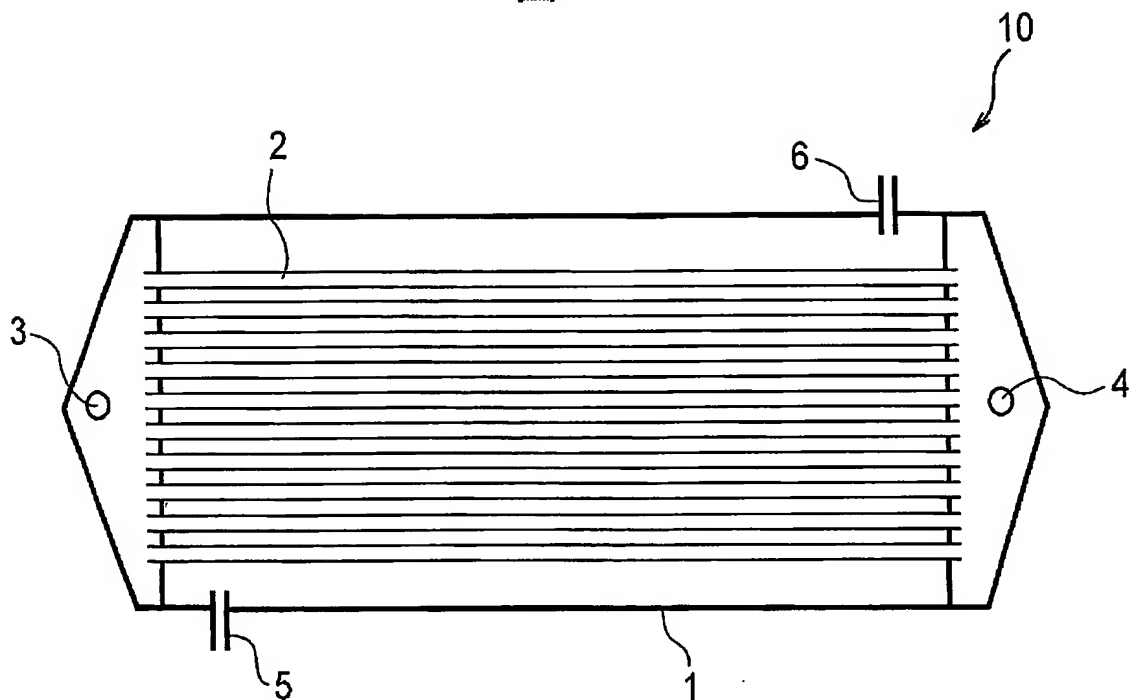
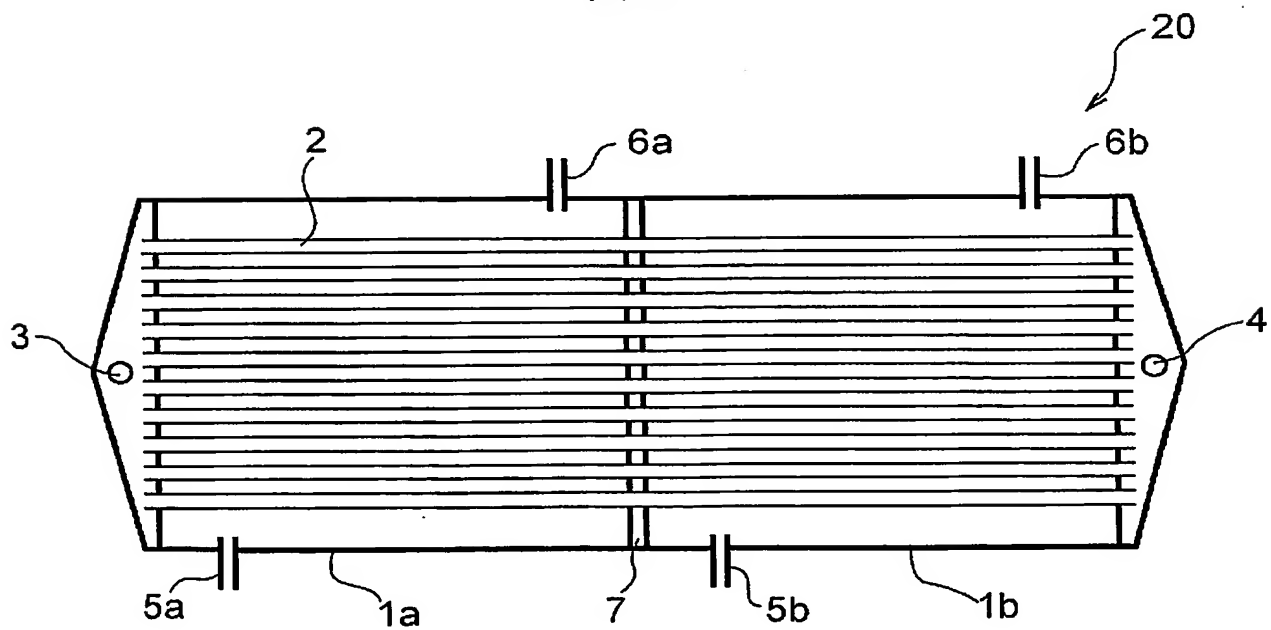


図 2





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010562

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F2/00-2/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-512272 A (Siemens Axiva GmbH. & Co. KG.), 23 April, 2002 (23.04.02), Claims; Par. No. [0017]; Fig. 1 & WO 99/54362 A & EP 1086143 A & US 6555629 B1	1-4
X	JP 2003-200041 A (Commissariat A L'energie Atomique), 15 July, 2003 (15.07.03), Claims; Par. No. [0030]; Figs. 2 to 8 & EP 1306674 A & US 20030082081 A1	6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 August, 2004 (11.08.04)Date of mailing of the international search report  
31 August, 2004 (31.08.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010562

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2004-197083 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 15 July, 2004 (15.07.04), Claims & WO 04/52941 A	1-8
A	JP 2002-544309 A (Merck Patent GmbH.), 24 December, 2002 (24.12.02), Claims & WO 00/68300 A & EP 1177243 B & US 6492471 B1	1-8
A	JP 7-25908 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95), Claims & US 5453470 A. & EP 633061 A	1-8

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/010562

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C 08 F 2 / 01

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C 08 F 2 / 00 - 2 / 60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-512272 A(シーメンス・アグシヴァ・ゲーエムベーハー・ ウント・コンパニー・カーゲー)2002. 04. 23 特許請求の範囲, [0017]及び図1 & WO 99/54362 A&EP 1086143 A&US 6555629 B1	1-4
X	JP 2003-200041 A(コミツサリア タ レネルジー アトミック)20 03. 07. 15 特許請求の範囲, [0030]及び図2 - 8 & EP 1306674 A&US 2003008208 1 A1	6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 08. 2004

国際調査報告の発送日

31. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP 2004-197083 A(綜研化学株式会社)2004. 07. 15 特許請求の範囲&WO 04/52941 A	1-8
A	JP 2002-544309 A(メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング)2002. 12. 24 特許請求の範囲&WO 00/68300 A&EP 1177243 B&US 6492471 B1	1-8
A	JP 7-25908 A(昭和高分子株式会社)1995. 01. 27 特許請求の範囲&US 5453470 A&EP 633061 A	1-8